

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001236878 A

(43) Date of publication of application: 31.08.2001

(51) Int. Cl H01J 9/02

C01B 31/02, G09F 9/30, H01J 1/304

(21) Application number: 2000047762

(22) Date of filing: 24.02.2000

(71) Applicant: SHARP CORP

(72) Inventor: MARUO YUJI

URAYAMA MASAO

**(54) MANUFACTURING METHOD OF  
FIELD-EMISSION-TYPE ELECTRON-SOURCE  
ARRAY, FIELD-EMISSION-TYPE  
ELECTRON-SOURCE ARRAY AND ITS  
MANUFACTURING DEVICE, AND  
SEPARATION AND PURIFICATION METHOD  
OF CARBON NANOTUBE**

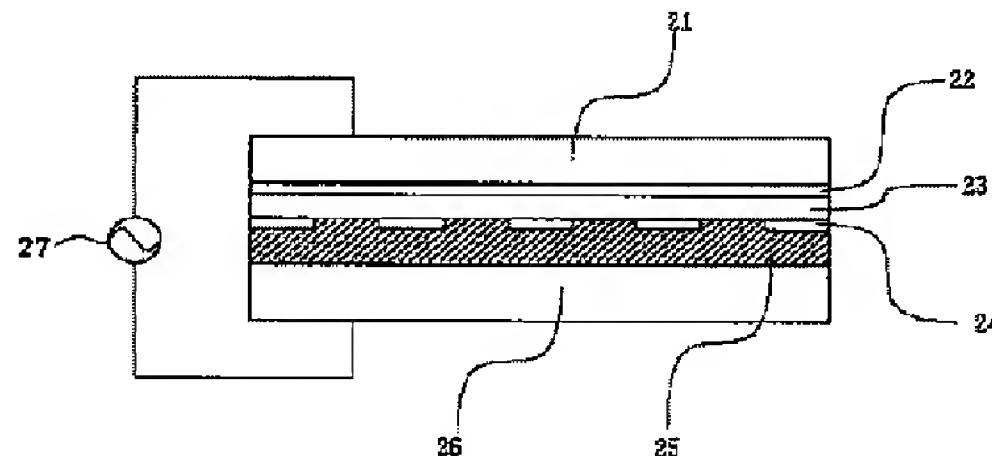
(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the manufacturing method of a field-emission-type electron-source array suitable for a thin-type display, a field-emission-type electron-source array and its manufacturing device, and a separation and purification method of carbon nanotube.

**SOLUTION:** A conductive substrate 26, a conductive material layer 25 containing at least carbon nanotubes, an insulation substrate 23 having plural minute routes passing through the inside and outside, and an con-

ductive substrate 21 having an insulation film 22 on the surface are laminated. By applying optimal alternative voltage between the conductive substrate 21 and the conductive substrate 26, qualified carbon nanotubes suitable to a field-emission-type electron source move into the minute routes passing through the inside and outside of the insulation substrate 23, while repeating minute expansion and contraction. The minute routes are filled with carbon nanotubes, and an oriented insulation substrate 23 is produced.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 01 J 9/02		H 01 J 9/02	B 4 G 0 4 6
C 01 B 31/02	1 0 1	C 01 B 31/02	1 0 1 F 5 C 0 9 4
G 09 F 9/30	3 6 0	G 09 F 9/30	3 6 0
H 01 J 1/304		H 01 J 1/30	F

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 8 頁)

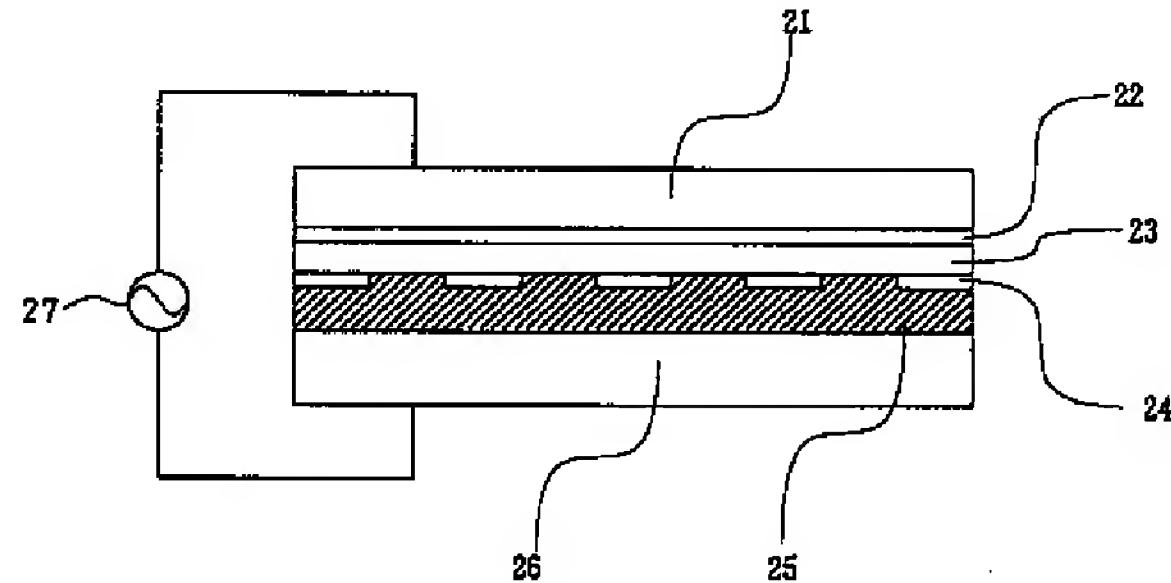
(21)出願番号	特願2000-47762(P2000-47762)	(71)出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22)出願日	平成12年2月24日 (2000.2.24)	(72)発明者	丸尾 祐二 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ ャープ株式会社内
		(72)発明者	浦山 雅夫 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ ャープ株式会社内
		(74)代理人	100091096 弁理士 平木 祐輔
		F ターム(参考)	4G046 EB13 50094 AA42 AA43 AA44 AA55 BA21 EA10 FB02 FB12 GB01

(54)【発明の名称】電界放出型電子源アレイの製造方法、電界放出型電子源アレイ、及びその製造装置、並びにカー

(57)【要約】ポンナノチューブの分離精製方法

【課題】薄型表示装置に適した電界放出型電子源アレイの製造方法、電界放出型電子源アレイ、及びその製造装置、並びにカーボンナノチューブの分離精製方法を提供する。

【解決手段】導電性基板26と、少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料層25と、複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板23と、表面に絶縁性膜22を有する導電性基板21とを積層し、導電性基板21と導電性基板26との間に最適な交流電圧を印加することにより、電界放出型電子源に適した良質なカーボンナノチューブが微細な伸縮を繰り返しながら絶縁性基板23の表裏を貫通する微小経路内へと移動し、微小経路内にカーボンナノチューブが充填、配向された絶縁性基板23が作製される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の導電性基板と、少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料層と、複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板と、表面に絶縁性膜を有する第2の導電性基板とを積層し、第1の導電性基板と第2の導電性基板との間に交流電圧を印加することにより、前記絶縁性基板に対して少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料を複数の表裏を貫通する微小経路内へと移動、充填させることを特徴とする電界放出型電子源アレイの製造方法。

【請求項2】 第1の導電性基板と、少なくともカーボンナノチューブを含む第1の導電性材料層と、複数の表裏を貫通する微小経路を有する第1の絶縁性基板と、絶縁性膜と、複数の表裏を貫通する微小経路を有する第2の絶縁性基板と、少なくともカーボンナノチューブを含む第2の導電性材料層と、第2の導電性基板とを積層し、第1の導電性基板と第2の導電性基板との間に交流電圧を印加することにより、前記第1及び第2の絶縁性基板に対して少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料を複数の表裏を貫通する微小経路内へと移動、充填させることを特徴とする電界放出型電子源アレイの製造方法。

【請求項3】 少なくともカーボンナノチューブを含む前記導電性材料層と、複数の表裏を貫通する微小経路を有する前記絶縁性基板との間に両者の接触領域を制限するマスク材が挿入されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の電界放出型電子源アレイの製造方法。

【請求項4】 絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路内に電気的振動により移動、充填され得る少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料が充填され、該導電性材料の片端がカソード電極に電気的に接続されていることを特徴とする電界放出型電子源アレイ。

【請求項5】 前記絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路が、陽極酸化法により形成された細孔であることを特徴とする請求項4記載の電界放出型電子源アレイ。

【請求項6】 前記絶縁性基板が、微小粒子の集合体である多孔質基板であることを特徴とする請求項4記載の電界放出型電子源アレイ。

【請求項7】 前記導電性材料の片端が電気抵抗層を介して前記カソード電極に電気的に接続されていることを特徴とする請求項4乃至6のいずれかに記載の電界放出型電子源アレイ。

【請求項8】 前記絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路の該貫通個所が絶縁性基板内で島状、またはライン状に限定、分割されていることを特徴とする請求項4乃至7のいずれかに記載の電界放出型電子源アレイ。

【請求項9】 第1の導電性基板と、少なくともカーボ

ンナノチューブを含む導電性材料層と、複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板と、表面に絶縁性膜を有する第2の導電性基板とを積層し、第1の導電性基板と第2の導電性基板との間に交流電圧を印加することにより、前記絶縁性基板に対して少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料を複数の表裏を貫通する微小経路内へと移動、充填させる電界放出型電子源アレイの製造方法に基づき、印加する交流電圧の周波数、又は電圧値の可変制御手段を具備することを特徴とする電界放出型電子源アレイの製造装置。

【請求項10】 カーボンナノチューブを含む材料に印加する交流電圧の周波数、または電圧値を制御し、該カーボンナノチューブに微細な伸縮を繰り返させながら一定方向へ移動させることを特徴とするカーボンナノチューブの分離精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、薄型表示装置に適した電界放出型電子源アレイの製造方法、電界放出型電子源アレイ、及びその製造装置、並びにカーボンナノチューブの分離精製方法に関する。

### 【0002】

【従来の技術】 近年、電界放出型電子源の研究、開発が盛んに行われており、それを用いた薄型表示装置は、自発光型であるために液晶表示装置のようなバックライトの必要がなく、原理的にCRTと同等の見やすさ、明るさが得られ、さらには、電子源の微細性を生かした非常に高精細の表示装置を実現できる可能性がある。

【0003】 電界放出型電子源は、C. A. Spindtらによる蒸着法で形成された高融点金属材料からなる円錐形状の電子源 (U.S.P. 3, 665, 241) 等が良く知られているが、大型の表示装置に用いるために大面積の電子源アレイを形成する場合には、その製造方法に起因する理由により形状のバラツキが多くなり、電子源としての均一性や信頼性の点で問題があった。

【0004】 一方、1991年に飯島らにより発見されたカーボンナノチューブ (S. Iijima, Nature, 354, 56. 1991) は、グラファイトを丸めた円筒形の物質であり、電子源としても優れた特徴を有する材料として非常に期待されており、カーボンナノチューブからの電界放出に関しては、R. E. Smalleyら (Science, 269, 1550, 1995) 、及びW. A. de Heerら (Science, 270, 1179, 1995) の研究グループ等により報告されている。

【0005】 カーボンナノチューブを電子源に用いた表示装置は、例えば特開平11-162383号公報に記載されている。すなわち、透光性を有する表示面側基板の表示面側リブで挟まれた領域に形成されて電位が印加される蛍光体からなる発光部と、それと対向配置される電子放出側基板の電子放出側リブで挟まれた領域に複数配置されて電位が印加されるカーボンナノチューブから

なる電子放出部と、電子放出側リブ上に形成された電子引き出し電極とから構成されており、表示面側基板と電子放出側基板とで囲まれた外囲器の内部は真空排気されている。このように構成された表示装置の電子放出部と電子引き出し電極との間に電位を印加すると、電子放出部を構成しているカーボンナノチューブの先端に高電界が集中して電子が引き出される。引き出された電子は、さらに高電位が印加された発光部の蛍光体に衝突し、発光する。

【0006】カーボンナノチューブからなる電子放出部の形成方法としては、カーボンナノチューブの集合体からなる針形状の柱状グラファイトを導電性接着剤で所定領域に固定配置して形成するか、あるいは、柱状グラファイトのペーストを用いた印刷によるパターン形成により電子放出部を形成するという方法が示されている。ここで用いられるカーボンナノチューブは、ヘリウムガス中で一対の炭素電極間にアーク放電を起こしたときの陰極側の炭素電極先端に凝集した堆積物中に形成されており、堆積物内部の纖維状の組織を切り出したものが柱状グラファイトに相当する。

【0007】その他のカーボンナノチューブ形成方法としては、例えば特開平8-151207号公報に記載されているように、陽極酸化膜の細孔中にCVD法を用いてカーボンナノチューブを形成する方法、さらには、例えば特開平10-12124号公報に記載されているように、細孔内の微小な触媒を起点としてCVD法を用いてカーボンナノチューブを成長させる方法、等が開示されている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、カーボンナノチューブの集合体である柱状グラファイトを用いた従来の電界放出型電子源は、表示装置用の電子源アレイを構成する場合には、画素サイズから考えて柱状グラファイトが数 $\mu\text{m}$ から数十 $\mu\text{m}$ の大きさである必要があり、その微小性のために切り出しや接着による固定配置等の取り扱いが容易ではないと思われる。また、ペーストを用いた印刷によるパターン形成では、カーボンナノチューブの方向を電子放出方向に揃えることが現状では困難であり、さらに、ペーストから多くのカーボンナノチューブの先端を有効な形で露出させることも容易ではなく、均一性の高い電子源アレイを得ることが難しいと考えられる。

【0009】また、CVD法を用いた従来の電界放出型電子源は、細孔、または触媒で限定された場所にカーボンナノチューブを成長させることができるために配向性は良好であるが、電子源アレイ基板毎にCVDプロセスを施す必要があり、大型の基板を用いる場合には基板全域での均一性を得ることが容易ではなく、さらに、大型基板用のCVD装置が必要である等の生産設備の複雑化、コスト上昇の要因となり得る。

【0010】上述の手法を含め、カーボンナノチューブを用いた電子源アレイに関して、構造、製造方法ともに種々の提案がなされているが、現状のところ、それぞれ一長一短がある。そのため、アーク放電法、熱CVD法、等のプラントで大量生産されるカーボンナノチューブを効率的に利用すること、良好な電子放出特性を得るためになるべく多くのカーボンナノチューブを電子放出方向に配向させること、さらには製造工程が簡便でコストダウンが容易なこと、のすべてを満足する電子源アレイ構造、及びその製造方法の開発が期待されている。

【0011】本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであって、薄型表示装置に適した電界放出型電子源アレイの製造方法、電界放出型電子源アレイ、及びその製造装置、並びにカーボンナノチューブの分離精製方法を提供することを目的とする。

【0012】すなわち、別途、安価に大量生産されたカーボンナノチューブを含む材料を用いて電子源アレイが作製可能で、電界放出型電子源に適した良質なカーボンナノチューブをある程度、選択的に分離して電子放出部を形成でき、さらに、細孔等の所定の箇所にカーボンナノチューブを配向させることができ、大型の表示装置に用いるために大面積の電子源アレイを形成する場合にも、電子放出特性の均一性が高く、生産性に優れる電界放出型電子源アレイ、及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、請求項1の発明の製造方法では、第1の導電性基板と、少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料層と、複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板と、表面に絶縁性膜を有する第2の導電性基板とを積層し、第1の導電性基板と第2の導電性基板との間に交流電圧を印加することにより、絶縁性基板に対して少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料を複数の表裏を貫通する微小経路内へと移動、充填させるものであることで、別途、安価に大量生産された不純物を含むカーボンナノチューブ材料の中から、比較的良質なカーボンナノチューブを選択的に電界放出型電子源アレイを構成する絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路内へと移動、充填させることができ、電子源アレイの製造が容易となる。

【0014】また、請求項2の発明の製造方法では、第1の導電性基板と、少なくともカーボンナノチューブを含む第1の導電性材料層と、複数の表裏を貫通する微小経路を有する第1の絶縁性基板と、絶縁性膜と、複数の表裏を貫通する微小経路を有する第2の絶縁性基板と、少なくともカーボンナノチューブを含む第2の導電性材料層と、第2の導電性基板とを積層し、第1の導電性基板と第2の導電性基板との間に交流電圧を印加することにより、第1及び第2の絶縁性基板に対して少なくとも

カーボンナノチューブを含む導電性材料を複数の表裏を貫通する微小経路内へと移動、充填させるものであることで、第1及び第2の絶縁性基板に対して、同時にカーボンナノチューブを含む導電性材料を充填させることができ、電子源アレイの製造の生産性をさらに向上させることができる。

【0015】また、請求項3の発明の製造方法では、少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料層と、複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板との間に両者の接触領域を制限するマスク材が挿入されているものであることで、基板全域に複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板を用いてもマスク材により電子源を形成する箇所を限定することができ、表示装置の画素形成等が容易となる。

【0016】請求項4の発明では、絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路内に電気的振動により移動、充填され得る少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料が充填され、導電性材料の片端がカソード電極に電気的に接続されていることで、絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路内に充填されたカーボンナノチューブは電子放出方向に対する配向性に優れるため、均一性の高い電界放出型電子源アレイを得ることができる。

【0017】また、請求項5の発明では、前記絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路が、陽極酸化法により形成された細孔であることで、陽極酸化法により形成した細孔は、細孔の径、細孔の密度の均一性及び再現性が非常に高く、より均一性の高い電界放出型電子源アレイを得ることができる。また、請求項6の発明では、前記絶縁性基板が、微小粒子の集合体である多孔質基板であることで、絶縁性基板の製造が容易で安価であり、それを用いて構成される電界放出型電子源アレイの低価格化が期待できる。

【0018】また、請求項7の発明では、前記導電性材料の片端が電気抵抗層を介してカソード電極に電気的に接続されているものであることで、各々の電子源からの過度の電子放出が電気抵抗層による電圧降下により抑制されるため、電子源アレイからの電子放出の安定性、均一性が得られる。また、本発明の構造においては、絶縁性基板に形成された導電性材料部、すなわち電子放出部とカソード電極の接続部分に電気抵抗性ペースト等を用いることにより容易に形成することができる。

【0019】また、請求項8の発明では、絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路の貫通箇所が絶縁性基板内で島状、またはライン状に限定、分割されているものであることで、絶縁性基板に形成される電子源の場所が表裏を貫通する微小経路が形成された場所とすることで、表示装置の画素の分離、形成が容易となる。また、電子源の形成箇所を細分化することにより、電気抵抗性物質による電子放出の安定性、均一

性の効果をより向上させることができる。

【0020】また、請求項9の発明の製造装置では、印加する交流電圧の周波数、または電圧値の可変制御手段を具備するものであることで、電界放出型電子源アレイを構成する絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路の大きさ、形状等に合わせ、また、使用するカーボンナノチューブの径、長さ、電気的特性等に合わせ、また、カーボンナノチューブを含む導電性材料層、及び微小経路を有する絶縁性基板の厚さ、大きさ等に合わせ、さらには、微小経路内へのカーボンナノチューブの充填の進行状況に合わせ、隨時最適な交流電圧の周波数、または電圧値を印加することができる電界放出型電子源アレイの製造装置が構成される。

【0021】さらに、請求項10の発明の分離精製方法では、カーボンナノチューブを含む材料に印加する交流電圧の周波数、または電圧値を制御し、カーボンナノチューブに微細な伸縮を繰り返させながら一定方向へ移動させるものであることで、比較的容易な構成で、不純物を含むカーボンナノチューブ材料の中から良質なカーボンナノチューブを電気的特性等の違いにより選別的に利用することが可能となる。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。図1は、第1の実施の形態による電界放出型電子源アレイを示す部分断面図である。図1において、11は電界放出型電子源アレイの電子放出部、12は細孔をもつ絶縁性基板、13は電気抵抗層、14はカソード電極、15は2mm厚のガラス基板からなる支持基板である。

【0023】支持基板15上に形成された300μm幅のカソード電極14は、ピッチ400μmで図面垂直方向に電気的に分割されたライン状に形成されている。100μm厚の絶縁性基板12には、カーボンナノチューブを含む導電性材料が充填された複数の表裏を貫通する微小経路である電子放出部11が100μm以下の円形、または矩形の微小な領域で分割されて島状に形成されており、各々の電子放出部11は電気抵抗層13を介してカソード電極14に接続されている。カーボンナノチューブの端面は、微小経路内でおおよそ電子放出方向(図1上方向)を向くように配向されている。

【0024】おおよそ1mmの距離を離して対向配置させたアノード電極基板(図示略)に2kV程度の電圧を印加し、平行平板換算での電界強度が2V/μm程度となると、電子放出部11から電子が放出されはじめる。また、アノード電極に蛍光体を塗布した透明基板を用い、5~10kV程度の電圧を印加すると、輝度150~300cd/m<sup>2</sup>程度の発光を得ることができる。

【0025】なお、電気抵抗層13の有無により印加電圧値に対する発光輝度に差異があり、電気抵抗層13が無い方が低電圧で高輝度が得られるが、電気抵抗層13

が有る方が広範囲での発光輝度のバラツキが少なくなる。島状に分割された電子放出部11のそれぞれに電気的に独立した形で抵抗が付加されるように電気抵抗層13を構成することが好ましく、また、基板サイズ、すなわちこの電子源アレイを用いて構成する表示装置の大きさ、あるいは所望する輝度バラツキの抑制程度等を考慮して電気抵抗層13の抵抗値を設定すればよい。

【0026】ここで、絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路は、アルミニウムを用いて陽極酸化法により形成された細孔であってもよい。アルミニウムに陽極酸化処理を行うことにより、規則正しいアルミニウムのセル（通常は6角形で蜂の巣構造となる）ができる、その中央部に細孔が形成される。細孔の直径、深さ、ピッチ、等の形状制御は、電圧値、時間、等の陽極酸化条件で設定でき、規則性、再現性が高い。

【0027】このように、陽極酸化法により形成した細孔をもつ絶縁性基板12は、細孔の径、及び細孔の密度の均一性、及び再現性が非常に高く、より均一性の高い電界放出型電子源アレイを構成することができる。また、絶縁性基板12が微小粒子の集合体である多孔質基板であってもよい。多孔質基板は、構成上、カーボンナノチューブの配向性には劣るが、絶縁性基板12の製造が容易で安価であり、それを用いて構成される電界放出型電子源アレイの低価格化が期待できる。

【0028】表示装置を構成する場合のマトリクスは、ライン状に形成したカソード電極と直交するようにライン状に配置したゲート電極（図示略）で構成する。カソード電極とゲート電極の交差する部分が電子放出部11となり、その箇所のゲート電極には電子放出部11を取り囲むような開口部が形成されている。アノード電極に印加した電圧による電界により電子放出部11から電子が放出している状態では、ゲート電極に印加する電圧で電子放出部11の電界強度を減少させるようにしてアノード電極に達する電子の量を制限する。このような構成では、ゲート電極に放出電子を集束させる効果を持たせることができる。一方、カソード電極とアノード電極の距離を離した場合（電子放出に必要な電界をアノード電極では印加できない場合）には、ゲート電極に印加する電圧で電子を放出させ、さらに高電位に設定したアノード電極に電子を導く構成としてもよい。

【0029】図2は、第2の実施の形態による電界放出型電子源アレイの製造方法を示す断面図である。まず、導電性基板26上に少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料層25を塗布する。その上に複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板23を積層し、さらに、表面に絶縁性膜22を有する導電性基板21を積層する。なお、導電性基板21は、絶縁性膜22側が絶縁性基板23に接するようする。

【0030】ここで、カーボンナノチューブを含む導電性材料層25を絶縁性基板23上に塗布した後に導電性

基板26と積層させてもよい。また、カーボンナノチューブを含む導電性材料層25と複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板23の接触領域を制限するためのマスク材24を挿入してもよい。マスク材24により電子放出部11（図1）を形成する箇所を島状、あるいはライン状等に任意の形状に設定することができる。

【0031】導電性基板21と導電性基板26は、交流電圧を印加するための電源回路27に接続されており、両基板の間に最適な交流電圧を印加すると、電界放出型電子源に適した良質なカーボンナノチューブが微細な伸縮を繰り返しながら絶縁性基板23の表裏を貫通する微小経路内へと移動し、微小経路内にカーボンナノチューブが充填される。ここで、カーボンナノチューブの長さは、電子の多い時に長く、電子の少ない時に短くなっている、およそ1%程度の伸縮を繰り返しているものと考えられる。そのため、導電性基板21で構成されている大きなキャパシタと、カーボンナノチューブに蓄えられる電荷、及びその時の微細な伸縮との組合せにより、カーボンナノチューブの移動、充填が行われるものと推測される。

【0032】このように、第2の実施の形態では、導電性基板26と、少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料層25と、複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板23と、表面に絶縁性膜22を有する導電性基板21とを積層し、導電性基板21と導電性基板26との間に最適な交流電圧を印加することにより、電界放出型電子源に適した良質なカーボンナノチューブが微細な伸縮を繰り返しながら絶縁性基板23の表裏を貫通する微小経路内へと移動し、微小経路内にカーボンナノチューブが充填、配向された絶縁性基板23が作製される。

【0033】他の構成例としては、製造時に用いる導電性基板21を、ガラス基板等の絶縁性基板からなるカソード電極の支持基板と、その上に形成したカソード電極とで代用することも可能である。さらには、カソード電極上に電気抵抗層13を形成した基板を用いてもよい。カーボンナノチューブを含む導電性材料層にガラス等のバインダーを微量、分散させておき、複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板12との間に薄く塗布し、カーボンナノチューブを移動、充填させた後に、焼成する。これにより、支持基板、カソード電極、電気抵抗層、カーボンナノチューブからなる電子放出部11により構成される電子源アレイが容易に製造され得る。

【0034】また、カーボンナノチューブを含む導電性材料層に含まれる非導電性の材料の割合によっては、カーボンナノチューブが移動、充填されるに伴い、カソード電極と電子放出部の間でカソード電極の表面近傍に電気的抵抗を有する材料層を形成させることも可能である。

【0035】他の製造方法の例としては、第1の導電性

基板上に少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料層を塗布し、その上に第1の複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板を積層する。同様に、第2の導電性基板上に少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料層を塗布し、その上に第2の複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板を積層する。

【0036】ここで、カーボンナノチューブを含む導電性材料層を絶縁性基板上に塗布した後に導電性基板と積層させてもよい。また、カーボンナノチューブを含む導電性材料層と複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板の接触領域を制限するためのマスク材を挿入してもよい。その後、第1及び第2の複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板の間に絶縁性膜を挟んで積層した対称な構成とし、さらに、第1の導電性基板と第2の導電性基板の間に最適な交流電圧を印加すると、電界放出型電子源に適した良質なカーボンナノチューブが微細な伸縮を繰り返しながら第1、及び第2の絶縁性基板の表裏を貫通する微小経路内へと移動し、微小経路内にカーボンナノチューブが充填される。

【0037】このように構成することにより、第1及び第2の絶縁性基板に対して、同時にカーボンナノチューブを含む導電性材料を充填させることができ、電子源アレイの製造の生産性をさらに向上させることができる。一方、上記第2の実施の形態と異なり、貫通していない微小経路を有する絶縁性基板を用いて電子源アレイを製造することもできる。

【0038】すなわち、第1の導電性基板上に少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料層を塗布し、その上に貫通していない微小経路を有する絶縁性基板を微小経路が導電性材料層に接するように積層する。ここで、カーボンナノチューブを含む導電性材料層を絶縁性基板上に塗布した後に導電性基板と積層させてもよい。また、カーボンナノチューブを含む導電性材料層と貫通していない微小経路を有する絶縁性基板の接触領域を制限するためのマスク材を挿入してもよい。次に、第2の導電性基板を積層し、第1の導電性基板と第2の導電性基板の間に最適な交流電圧を印加すると、カーボンナノチューブが絶縁性基板の微小経路内へと移動し、微小経路内にカーボンナノチューブが充填される。その後、絶縁性基板をエッティング、または研磨することにより、カーボンナノチューブの電子放出部を露出させる。これらの基板構成、及び製造方法は、目的とする電子源アレイ構造に合せて選定すればよい。

【0039】図3は、第3の実施の形態による電界放出型電子源アレイの製造装置の概要を示す断面図である。下部電極基板37は囲い部材35と組合されてカーボンナノチューブを含む導電性材料層36を保持する凹みを形成する。カーボンナノチューブを含む導電性材料は、材料供給部34から適宜、補充される。電子源アレイの構成部材となる複数の表裏を貫通する微小経路を有する

絶縁性基板33は、表面に絶縁性膜32を有する導電性基板31とともにカーボンナノチューブを含む導電性材料層36上に積層配置される。下部電極基板37と導電性基板31は、電源制御回路38に接続されている。

【0040】電源制御回路38（可変制御手段）は、印加する交流電圧の周波数、電圧値、等の可変制御が可能な回路系を有している。電界放出型電子源アレイを構成する絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路の大きさ、形状等に合わせ、また、使用するカーボンナノチューブの径、長さ、電気的特性等に合わせ、また、カーボンナノチューブを含む導電性材料層、及び微小経路を有する絶縁性基板の厚さ、大きさ等に合わせ、さらには、微小経路内へカーボンナノチューブが充填される進行状況に合わせ、隨時最適な交流電圧の周波数、または電圧値を印加する。また、表面に絶縁性膜32を有する導電性基板31と積層した絶縁性基板33を、複数枚、同時に並列的に取り付けてカーボンナノチューブの充填動作を行うこともでき、生産性の高い電子源アレイの製造装置が構成できる。

【0041】他の製造装置の例としては、導電性基板、または複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板上にカーボンナノチューブを含む導電性材料薄く塗布する機構と、両基板、及び電圧印加用の導電性基板とを積層する機構と、両導電性基板に交流電圧を印加する制御回路電源部を有する電圧印加機構とを、順次、インライン配置した製造装置であってもよい。この場合、上述したように、導電性基板を、ガラス基板等の絶縁性基板からなるカソード電極の支持基板と、その上に形成したカソード電極とで代用する構成にすると、より効率的な電子源アレイの製造工程が構築可能である。

【0042】さらに、上記第3の実施の形態と同様の原理により、カーボンナノチューブを含む材料に印加する交流電圧の周波数、または電圧値を制御し、カーボンナノチューブに微細な伸縮を繰り返させながら一定方向へ移動させることにより、比較的容易な構成で、不純物を含むカーボンナノチューブ材料の中から良質なカーボンナノチューブを電気的特性等の違いにより選別的に利用することができる分離精製方法が実現でき、各種分野への応用が可能である。

#### 【0043】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明によれば、薄型表示装置に適した電界放出型電子源アレイ、及びその製造方法が提供できる。詳しくは、請求項1の発明の製造方法は、第1の導電性基板と、少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料層と、複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板と、表面に絶縁性膜を有する第2の導電性基板とを積層し、第1の導電性基板と第2の導電性基板との間に交流電圧を印加することにより、絶縁性基板に対して少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料を複数の表裏を貫通する微小

経路内へと移動、充填させるため、別途、安価に大量生産された不純物を含むカーボンナノチューブ材料の中から、比較的良質なカーボンナノチューブを選択的に電界放出型電子源アレイを構成する絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路内へと移動、充填させることができ、電子源アレイの製造が容易となる。

【0044】また、請求項2の発明の製造方法は、第1の導電性基板と、少なくともカーボンナノチューブを含む第1の導電性材料層と、複数の表裏を貫通する微小経路を有する第1の絶縁性基板と、絶縁性膜と、第2の複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板と、少なくともカーボンナノチューブを含む第2の導電性材料層と、第2の導電性基板とを積層し、第1の導電性基板と第2の導電性基板との間に交流電圧を印加することにより、第1及び第2の絶縁性基板に対して少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料を複数の表裏を貫通する微小経路内へと移動、充填させるため、第1及び第2の絶縁性基板に対して、同時にカーボンナノチューブを含む導電性材料を充填させることができ、電子源アレイの製造の生産性をさらに向上させることができる。

【0045】また、請求項3の発明の製造方法は、少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料層と、複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板との間に両者の接触領域を制限するマスク材が挿入されており、基板全域に複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板を用いてもマスク材により電子源を形成する箇所を限定することができ、表示装置の画素形成等が容易となる。

【0046】また、請求項4の発明は、絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路内に電気的振動により移動、充填され得る少なくともカーボンナノチューブを含む導電性材料が充填され、導電性材料の片端がカソード電極に電気的に接続されており、絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路内に充填されたカーボンナノチューブは電子放出方向に対する配向性に優れるため、均一性の高い電界放出型電子源アレイを得ることができる。

【0047】また、請求項5の発明は、絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路が陽極酸化法により形成された細孔であり、細孔の径、及び細孔の密度の均一性、及び再現性が非常に高く、より均一性の高い電界放出型電子源アレイを得ることができる。また、請求項6の発明は、絶縁性基板が微小粒子の集合体である多孔質基板であり、絶縁性基板の製造が容易で安価であり、それを用いて構成される電界放出型電子源アレイの低価格化が期待できる。

【0048】また、請求項7の発明は、導電性材料の片端が電気抵抗層を介してカソード電極に電気的に接続されており、各々の電子源からの過度の電子放出が電気抵抗性物質による電圧降下により抑制されるため、電子源

アレイからの電子放出の安定性、均一性が得られる。また、本発明の構造においては、絶縁性基板に形成された導電性材料部、すなわち電子放出部とカソード電極の接続部分に電気抵抗性ペースト等を用いることにより容易に形成することができる。

【0049】また、請求項8の発明は、絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路の貫通箇所が絶縁性基板内で島状、またはライン状に限定、分割されており、絶縁性基板に形成される電子源の場所が表裏を貫通する微小経路が形成された場所とすることができるため、表示装置の画素の分離、形成が容易となる。また、電子源の形成箇所を細分化することにより、電気抵抗性物質による電子放出の安定性、均一性の効果をより向上させることができる。

【0050】さらに、請求項9の発明の製造装置は、印加する交流電圧の周波数、または電圧値の可変制御手段を具備するため、電界放出型電子源アレイを構成する絶縁性基板に形成された複数の表裏を貫通する微小経路の大きさ、形状等に合わせ、また、使用するカーボンナノチューブの径、長さ、電気的特性等に合わせ、また、カーボンナノチューブを含む導電性材料層、及び微小経路を有する絶縁性基板の厚さ、大きさ等に合わせ、さらには、微小経路内へのカーボンナノチューブの充填の進行状況に合わせ、隨時最適な交流電圧の周波数、または電圧値を印加することができる電界放出型電子源アレイの製造装置が構成され得る。

【0051】さらに、請求項10の発明の分離精製方法は、カーボンナノチューブを含む材料に印加する交流電圧の周波数、または電圧値を制御し、カーボンナノチューブに微細な伸縮を繰り返させながら一定方向へ移動させるため、比較的容易な構成で、不純物を含むカーボンナノチューブ材料の中から良質なカーボンナノチューブを電気的特性等の違いにより選別的に利用することができる。

【0052】すなわち以上の発明により、別途、安価に大量生産されたカーボンナノチューブを含む材料を用いて電子源アレイが作製可能で、電界放出型電子源に適した良質なカーボンナノチューブをある程度、選択的に分離して電子放出部を形成でき、さらに、細孔等の所定の箇所にカーボンナノチューブを配向させることができ、大型の表示装置に用いるために大面積の電子源アレイを形成する場合にも、電子放出特性の均一性が高く、生産性に優れる電界放出型電子源アレイ、及びその製造方法が提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態による電界放出型電子源アレイを示す部分断面図である。

【図2】本発明の第2の実施の形態による電界放出型電子源アレイの製造方法を示す断面図である。

【図3】本発明の第3の実施の形態による電界放出型電

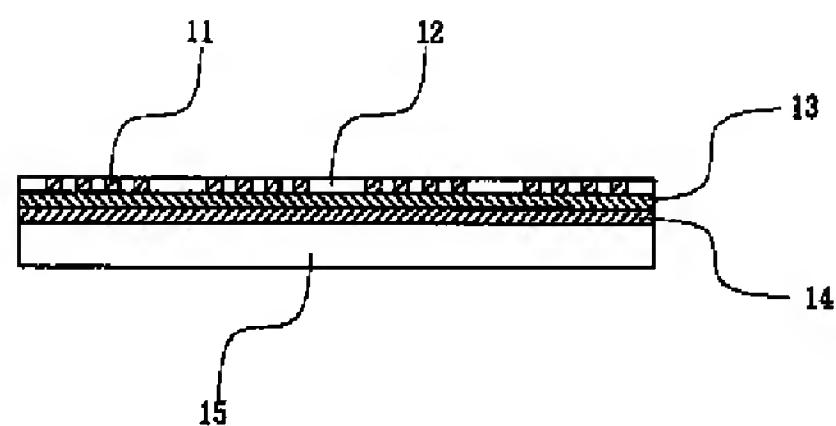
子源アレイの製造装置の概要を示す断面図である。

【符号の説明】

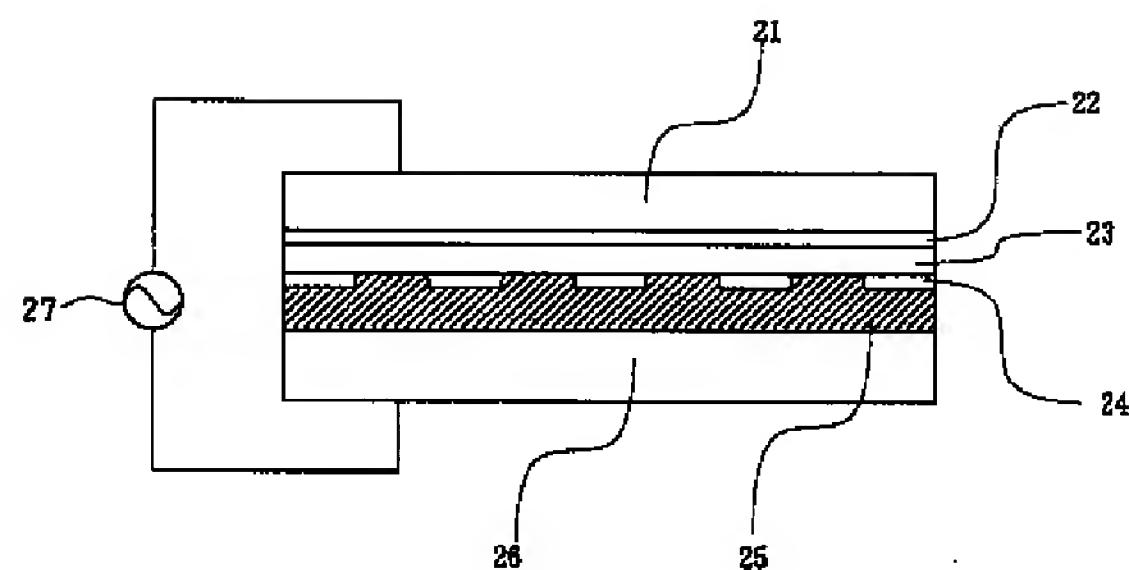
- 1 1 電子放出部
- 1 2 絶縁性基板
- 1 3 電気抵抗層
- 1 4 カソード電極
- 1 5 支持基板
- 2 1 導電性基板
- 2 2 絶縁性膜
- 2 3 複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板

- 2 4 マスク材
- 2 5 カーボンナノチューブを含む導電性材料層
- 2 6 導電性基板
- 2 7 電源回路
- 3 1 導電性基板
- 3 2 絶縁性膜
- 3 3 複数の表裏を貫通する微小経路を有する絶縁性基板
- 3 6 カーボンナノチューブを含む導電性材料層
- 3 7 下部電極基板
- 3 8 電源制御回路（可変制御手段）

【図 1】



【図 2】



【図 3】

